

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 1月30日
Date of Application:

出願番号 特願2003-022682
Application Number:

国際条約による外国への出願
を用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

願人 日本アルミナ加工株式会社
Applicant(s): 桐畑 順始

J P 2003-022682

2007年 3月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中嶋



出証番号 出証特2007-301996

【書類名】 特許願

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C25D

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県八潮市西袋728番地

【氏名】 三谷 佳之

【特許出願人】

【住所又は居所】 京都府京都市中京区東洞院通丸太町下る三本木町445
番地 カルムビル2階

【氏名又は名称】 日本アルミナ加工株式会社

【特許出願人】

【住所又は居所】 滋賀県栗東市織2丁目2番34-3103号

【氏名又は名称】 桐畠 卓始

【代理人】

【識別番号】 100075247

【弁理士】

【氏名又は名称】 最上正太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011833

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルミニウム又はアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成する方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

250 gr/1以上、350 gr/1以下の硫酸と、15 gr/1以上、25 gr/1以下の硫酸ニッケルとを含む水溶液からなる浴液を用い、下記の条件で陽極酸化処理を行なうことを特徴とする、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成する方法。

- (a) 浴液温度 -10°C以上、+25°C以下、
- (b) 電圧 DC100V以上、200V以下、
- (c) 電流密度 0.5 A/dm²以上、20 A/dm²以下。

【請求項2】

更に、280 gr/1以上、320 gr/1以下の範囲で、低重合アクリル樹脂組成物を添加した浴液を用いることを特徴とする、請求項1に記載のアルミニウム又はアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成する方法。

【請求項3】

更に、5 gr/1以上、15 gr/1以下の範囲で、酒石酸を添加した浴液を用いることを特徴とする、請求項1又は2に記載のアルミニウム又はアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成する方法。

【請求項4】

下記の条件で陽極酸化処理を行なうことを特徴とする、請求項1乃至3の何れか一に記載のアルミニウム又はアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成する方法。

- (d) 浴液温度 -10°C以上、-5°C以下、
- (e) 電圧 DC130V以上、170V以下、
- (f) 電流密度 8A/dm²以上、12 A/dm²以下。

【請求項5】

処理されるアルミ合金が、ジュラルミン、ダイカスト用アルミ合金、Mnを含有

しないアルミニウム合金からなる群の中から選ばれるアルミニウム合金である請求項4に記載のアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成する方法。

【請求項6】

Mnを含むアルミニウム合金の表面に、下記の条件で陽極酸化処理を行なうことの特徴とする、請求項1乃至3の何れか一に記載のアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成する方法。

- (g) 溶液温度 +15 ℃以上、+18 ℃以下、
- (h) 電圧 DC130V以上、170V以下、
- (i) 電流密度 8A/dm² 以上、12 A/dm² 以下。

【請求項7】

アルミニウム又はアルミニウム合金の表面に、請求項1乃至6の何れか一に記載の方法により陽極酸化被膜を形成した後、10 gr /1 以上、30 gr /1 以下の硫酸銀又は硝酸銀と、15 gr /1 以上、20 gr /1 以下のホウ酸と、1 gr /1 以上、2 gr /1 以下の硫酸ニッケルを含む水溶液からなる浴液を用い、下記の条件により、陽極酸化被膜中に銀を含浸させることを特徴とする、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成する方法。

- (j) 溶液温度 +10 ℃以上、+20 ℃以下、
- (k) 電圧 AC10V 以上、15V 以下、
- (l) 電流密度 1A/dm² 以上、2 A/dm² 以下、
- (m) 通電時間 2分以上、3分以下。

【請求項8】

請求項1乃至6の何れか一に記載の方法により、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面に厚み300 μm以上、600 μm以下の陽極酸化被膜を形成し、請求項7に記載の銀含浸を行なった後、研磨により50 μm以上、100 μm以下まで表層を除去し、超硬度の平滑面を得ることを特徴とする、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成する方法の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】

アルミニウム又はその合金を、主にその耐蝕性を向上させる目的で、硝酸、硫酸、クロム酸水溶液系等の電解液中で陽極酸化して、耐蝕性の酸化被膜を形成する方法は、アルマイト処理として公知であり、これにより得られたアルマイト処理品は、鍋、やかん等の日用品を中心として各種分野で広く使用されている。

然しながら、アルマイト被膜の上層は一般に多孔質であるため、耐蝕性がまだ不十分であったり、耐摩耗性、着色容易性等の点でも満足のゆくものではなかった。

【0003】

このような問題点を解決するため、下記の特許文献1～3においては、アルミニウム酸化被膜とアクリル樹脂組成物との複合被膜を形成する技術や、更にこれを被処理物の形状等に関係なく、短時間で、緻密な複合被膜として形成する技術や、その着色性を向上させる技術等々が開示されている。

【0004】

【特許文献1】

特公平01-019479号公報

【0005】

【特許文献2】

特開平02-097698号公報

【0006】

【特許文献3】

特公平05-014033号公報

【0007】

然しながら、これらの表面処理方法その他の従来公知のアルマイト処理方法によるときは、Al-Mn系合金に対しては容易に陽極酸化被膜を形成できるが、ジュラルミンやダイカスト合金に対しては処理が不可能であり、また、他のアルミニ

ウム合金に対しては処理が困難であるという問題点があった。

形成される被膜も、従来方法によるものは、その厚さが30~50 μm 程度と比較的薄く、硬度も低い等の制約があり、そのため用途にも一定の限界があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の如き問題点を解決するためなされたものであって、その目的とするところは、アルミニウム自体のほか、ジュラルミン、ダイカスト合金を含むあらゆる種類のアルミ合金に施工でき、300~500 μm の厚膜加工が可能であるばかりでなく、得られる被膜は、表面硬度が高く、耐熱性にも優れ、抗菌性も有している等々、多くの利点を備え、従来に比べて格段に広い分野で利用可能な各種アルミニウム素材を製造し得るアルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記の目的は、

250 gr/l以上、350 gr/l以下の硫酸と、15 gr/l以上、25 gr/l以下の硫酸ニッケルとを含む水溶液からなる浴液を用い、下記の処理条件、即ち、

- (a) 浴液温度 -10°C以上、+25°C以下、
- (b) 電圧 DC100V以上、200V以下、
- (c) 電流密度 0.5 A/dm²以上、20 A/dm²以下、

の条件で陽極酸化処理を行なうことによって達成できる。

本発明に係る上記の処理を、説明の便宜上、『本発明処理(1)』と言い、これにより得られる製品を『本発明製品(1)』と言う。

【0010】

上記本発明処理(1)で用いる浴液に、更に、280 gr/l以上、320 gr/l以下の範囲で、低重合アクリル樹脂組成物を添加した浴液を用いることによって、本発明の目的は一層好適に達成できる。

本発明に係るこの処理を、説明の便宜上、『本発明処理(2)』と言い、これにより得られる製品を『本発明製品(2)』と言う。

【0011】

上記本発明処理（2）において、いわゆる「焼け」を防止するために、その浴液に、更に、5 gr／l 以上、15 gr／l 以下の範囲で、酒石酸を添加した浴液を用いることが推奨される。

【0012】

従来の表面処理方法では困難であったジュラルミン、ダイカスト用アルミ合金、又は、Mnを含有しないアルミニウム合金からなる群の中から選ばれるアルミニウム合金に対して本発明方法を適用する場合には、上記いずれかの浴液を用いると共に、下記の処理条件、即ち、

- (d) 浴液温度 -10℃以上、-5℃以下、
- (e) 電圧 DC130V以上、170V以下、
- (f) 電流密度 8A／dm² 以上、12 A／dm² 以下、

の条件で陽極酸化処理を行なうことが望ましい。

【0013】

Mnを含むアルミニウム合金の表面に陽極酸化処理を行なう場合には、上記いずれかの浴液を用いると共に、下記の処理条件、即ち、

- (g) 浴液温度 +15 ℃以上、+18 ℃以下、
- (h) 電圧 DC130V以上、170V以下、
- (i) 電流密度 8A／dm² 以上、12 A／dm² 以下、

の条件で処理を行なうことが望ましい。

【0014】

本発明の更に望ましい形態においては、上記各種の処理方法のいずれかによつてアルミニウム又はアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成した後、更に、10 gr／l 以上、30 gr／l 以下の硫酸銀又は硝酸銀と、15 gr／l 以上、20 gr／l 以下のホウ酸と、1 gr／l 以上、2 gr／l 以下の硫酸ニッケルを含む水溶液からなる浴液を用い、下記の処理条件、即ち、

- (j) 浴液温度 +10 ℃以上、+20 ℃以下、
- (k) 電圧 AC10V 以上、15V 以下、
- (l) 電流密度 1A／dm² 以上、2 A／dm² 以下、

(iii) 通電時間 2分以上、3分以下、
という条件で処理することにより、陽極酸化被膜中に銀を含浸させることが推奨される。

本発明に係るこのような処理を、説明の便宜上、『本発明処理(3)』と言い、これにより得られる製品を『本発明製品(3)』と言う。

【0015】

本発明の前記目的は、更に、上記各種の処理方法によって、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面に厚み300 μm 以上、600 μm 以下の陽極酸化被膜を形成し、更にこれに上記銀含浸を行なった後、研磨により50 μm 以上、100 μm 以下まで表層を除去し、超硬度の平滑面を得ることを特徴とする、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成する方法によっても達成される。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、図面等を参照しつゝ本発明を具体的に説明する。

図1は、本発明に係るアルミニウム又はアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成する方法を実施するための装置の一実施例を示す説明図、図2は、本発明処理(2)を施したアルミニウム又はアルミニウム合金の被膜部分の拡大断面図である。

【0017】

図1中、1は電解槽、2は交流電源、3は本発明方法により処理すべきアルミニウム又はアルミニウム合金部材、4, 4はカーボン、グラファイト等の非消耗性電極、5は所定の電解液から成る浴液である。

【0018】

本発明処理(1)は、図1に示すような装置を用い、浴液として、250 gr/l以上、350 gr/l以下の硫酸と、15 gr/l以上、25 gr/l以下の硫酸ニッケルとを含む水溶液を用い、

- (a) 浴液温度 -10°C以上、+25°C以下、
- (b) 電圧 DC100V以上、200V以下、

(c) 電流密度 $0.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ 以上、 $20 \text{ A}/\text{dm}^2$ 以下、
という条件で陽極酸化処理を行うものである。

このように、本発明は、高硫酸イオン濃度、低温、高電流密度という処理条件で陽極酸化処理を行う点が従来方法と全く異なるものである。

上記処理条件の各数値が、その下限値未満であると処理効率が悪く、また、その上限値を超えると被膜の硬度が低下したり、所望の膜厚が得られない等の問題を生じる。

硫酸ニッケルは、形成される被膜の硬度を向上させるために加えられる。

本発明の処理方法により陽極酸化被膜を形成するアルミニウム又はアルミニウム合金の素材としては、下記の【表1】に記載のものが挙げられる。

【0019】

【表1】

純 アル ミ ニ ウ ム	高純度アルミニウム	99.9パーセント以上	
	工業用純アルミニウム	99.7%	A1070
		99.5%	A1050
		99.0%	A1100
アル ミ ニ ウ ム 合 金	Al-Cu系(Cuを3.5~6.8%含む)	A2000系	
	Al-Mn系(Mnを1.0~1.5%含む)	A3000系	
	Al-Si系(Siを多く含む)	A4000系	
	Al-Mg系(Mgを0.5~5.0%含む)	A5000系	
	Al-Mg-Si系(MgとSiを1.0%程度含む)	A6000系	
	Al-Zn系(Znを5.0~6.0%含む)	A7000系	

【0020】

なお、従来の方法では困難であったジュラルミン、ダイカスト用アルミニウム合金を始め、Mnを含有しないアルミニウム合金などの難処理性アルミニウム合金その他のアルミニウム合金に対して本発明方法を適用する場合には、上記いずれかの浴液を用いて、下記の処理条件、即ち、

- (d) 浴液温度 -10°C 以上、 -5°C 以下、
- (e) 電圧 DC130V以上、170V以下、
- (f) 電流密度 $8\text{A}/\text{dm}^2$ 以上、 $12\text{ A}/\text{dm}^2$ 以下、

という条件を採用することにより、所望の陽極酸化皮膜を形成することができる。

【0021】

他方、Mnを含むアルミニウム合金の表面に陽極酸化処理を行なう場合には、下記の処理条件、即ち、

- (g) 溶液温度 +15 ℃以上、+18 ℃以下、
- (h) 電圧 DC130V以上、170V以下、
- (i) 電流密度 $8A/\text{dm}^2$ 以上、 $12 A/\text{dm}^2$ 以下、

という条件を採用することにより、所望の陽極酸化皮膜を形成することができる。

。

【0022】

上記の如く構成される本発明を従来方法と比較すると、次のような利点を挙げることができる。

(1) 従来方法では、Al-Mn系合金には容易に陽極酸化被膜を形成できたが、ジュラルミン、ダイカスト合金に対しては処理が不可能であり、また、他の合金に対しては処理が困難であった。

これに対して、本発明方法では、ジュラルミン、ダイカスト合金その他のあらゆる種類のアルミ合金に施工できる。

(2) 従来方法では、30~50 μm 程度、最大でも100 μm 程度の厚さの被膜までしか形成できなかつたが、本発明方法によれば、300~500 μm の厚膜が容易に形成できる。

(3) 従来方法で形成される被膜は、その表層は硬いが（但し、ビッカース硬度で400 以下）、内部はポーラスで、硬度が低い。

これに対して、本発明方法で形成される被膜は表面硬度が高く、ビッカース硬度で 450~500 程度ある。特に、表面より下層の方が緻密で硬度が高く、表面から50~150 ミクロン除去すると、ビッカース硬度で 800~1000の硬度となる。

(4) 本発明方法で形成される被膜は、熱伝導度が高く、銅と同程度である。

(5) 本発明方法で形成される被膜は、表面熱透過抵抗が低い。

そこで、本発明方法で形成された被膜を有するアルミニウム又はその合金材で

作製したトレーの上に氷を置くと、未処理のトレーに比べ、2倍の速さで氷が融ける。従って、例えば冷凍食品の解凍用トレーとして好適に利用できる。また、ポップコーン用のアルミ製加熱容器に本発明方法による処理を施すと、加熱を開始してから最初にポップコーンが爆ぜるまでの時間が、従来品の6分から3分に短縮される。

(6) 本発明方法で形成される被膜は、耐熱度が高く、800℃程度である。

(7) 本発明方法で形成される被膜は、抗菌性がある。

【0023】

従って、本発明方法により陽極酸化被膜を形成したアルミニウム材又はアルミニウム合金材は、例えば、製氷用及び解凍用トレー、炊飯器、鍋、釜、やかんその他の加熱用調理器、瞬間湯沸器、熱交換器、空調機、冷凍機、冷蔵庫、オイルヒーター、ラジエーター、冷却フィン、空冷及び水冷エンジン（放熱の促進）、航空機の翼（着氷防止）、半導体放熱基板、半導体パッケージ、ヒートパイプ、軸受、各種摺動部材、ブレーキシュー、ポップコーンやアイスクリーム製造器、電気機器シャシー、モーターや変圧器等のケーシング、等々のように幅広い分野で好適に利用できる。

これらは特に本発明品がよく熱を通すという性質を利用したものである。

【0024】

次に、本発明処理（2）について説明する。

本発明処理（2）を行う場合には、上記本発明処理（1）で用いる浴液に、更に、280 gr/l以上、320 gr/l以下の範囲で、低重合アクリル樹脂組成物を添加した浴液を用いて陽極酸化処理を行うことを特徴とする。

添加すべき低重合アクリル樹脂組成物としては、例えば、重量百分比で、ヒドロキシプロピルメタクリレート68%と、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10%と、ポリプロピレングリコールメタクリレート 19.5 %と、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル1%と、ブチルパーオキシオクトエイト1%と、ハイドロキノンモノメチルエーテル500ppmと、ジシアソジアミド0.3 %とから成るもののが好適に用いられる。

「焼け」防止の目的で、上記浴液に更に、5 gr/l以上、15 gr/l以下の範

囲で、酒石酸を添加することが推奨される。

【0025】

このような本発明処理（2）によって、酸化アルミとアクリル樹脂組成物の複合した酸化被膜が形成される。即ち、治金上の多孔性酸化被膜とアクリル樹脂組織物が酸イオン化されて重合し、強固且つ緻密な複合被膜を形成するため、耐蝕性、耐磨耗性が大幅に向上する。また、ピンホール部のガスを抜きながら被膜を生成するため、ピンホールが極めて少なく、更にまた、低温で酸化被膜をゆっくり生成するため、緻密性に優れ、被膜が剥離しにくいので機械加工が可能であり、表面粗さも変化しないという特徴を有する。

【0026】

上記本発明処理（2）により得られた陽極酸化被膜を、図2の被膜部分拡大断面図を用いて説明する。

図2中、21は地金のアルミニウム材又はアルミニウム合金材、22は陽極酸化被膜、23はそのバリア層、24は多孔性被膜部、25はアクリル樹脂組成物被膜部である。

陽極酸化被膜22は、アルミニウム材又はアルミニウム合金材21上に形成されたバリア層23と、その上に形成された多孔性被膜部24と、その多孔質層内に浸透、固定されたアクリル樹脂組成物被膜部25とから成り、これらの両被膜部24及び25によって強固かつ緻密な複合被膜が形成されている。この複合被膜は、バリア層23に近い部分ほど硬度が上がり緻密となるので、後述する如く、表面に近い領域を機械加工により除去して、より一層高硬度の表面を得ることができる。

【0027】

次に、本発明処理（3）について説明する。

本発明処理（3）を行う場合には、上記各種の処理方法のいずれかによってアルミニウム又はアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成した後、更に、10 gr／l以上、30 gr／l以下の硫酸銀又は硝酸銀と、15 gr／l以上、20 gr／l以下のホウ酸と、1 gr／l以上、2 gr／l以下の硫酸ニッケルを含む水溶液からなる浴液を用い、下記の処理条件、即ち、

(j) 浴液温度 +10 ℃以上、+20 ℃以下、

- (k) 電圧 AC10V 以上、15V 以下、
- (l) 電流密度 $1A/dm^2$ 以上、 $2A/dm^2$ 以下、
- (m) 通電時間 2 分以上、3 分以下、

という条件で陽極酸化処理を行うことによって、陽極酸化被膜中に銀を含浸させることを特徴とする。

処理の進行に伴う銀イオン濃度の低下は硫酸銀又は硝酸銀の補充によって補うようとする。

ホウ酸は主に電解液の電導度の調整のために添加される。

電圧が10V未満であると処理効率が悪く、また、15Vを超えると銀の沈着が急激に行なわれ過ぎて酸化被膜の多孔質層内への充分な含浸が行なわれず、色むらや剥離等を生じ易くなる。

同様に、電解液の温度が+10 °C未満であると、処理効率が悪く、+20 °Cを超えると、色むらを生じやすい。

【0028】

このような本発明処理（3）によって、多孔性の陽極酸化被膜内に銀イオンが深く侵入し（交流電圧によって電解含浸させる）、酸化アルミと複合して強固且つ緻密な複合被膜を形成するため、熱伝導性、耐蝕性、耐磨耗性、抗菌性等に優れた表面被膜が形成される。また、この表面被膜は、導電性があり、表面の摩擦係数が小さく、色彩の経時変化が少ない。また、遠赤外線発生、静電気除去等の効果も有している。

このような本発明処理（3）は、全てのアルミニウム材又はアルミニウム合金材に対して可能で、その表面に前記の如き優れた各種特性を有する厚膜を形成できる。

【0029】

本発明は、更に、上記各種の処理方法によって、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面に厚み $300\ \mu m$ 以上、 $600\ \mu m$ 以下の陽極酸化被膜を形成し、更にこれに上記銀含浸を行なった後、研磨により $50\ \mu m$ 以上、 $100\ \mu m$ 以下まで表層を除去することにより、超硬度の平滑面を有するアルミニウム材又はアルミニウム合金材を提供するものである。

即ち、本発明方法で形成される被膜は、表面硬度が高く、ビッカース硬度で450～500程度ある。特に、表面より下層の方が緻密で硬度が高い。そこで、表面から50～150ミクロン除去すると、ビッカース硬度で800～1000の超硬度の平滑面を有するアルミニウム材又はアルミニウム合金材が得られることになる。

【0030】

以下に、本発明品の各種特性を示す。

[表2]には、本発明処理を施した製品の特性が材料別に示されている。

【0031】

【表2】

材質	一般アル マイト	本發明品						
		膜厚	銀含浸	硬度	絶縁	熱伝導	抗菌	滑り度
AL00系	△	60μ	可	450		大幅アップ	有る	2, 5
AL10系	△	60μ	可	450		大幅アップ	有る	2, 5
AL20系	×	60μ	可	450		大幅アップ	有る	2, 5
AL30系	△	60μ	可	450		大幅アップ	有る	2, 5
AL40系	△	60μ	可	450		大幅アップ	有る	2, 5
AL50系	◎	100μ	可	450		大幅アップ	有る	2, 5
AL60系	◎	100μ	可	450		大幅アップ	有る	2, 5
AL70系	△	60μ	可	450		大幅アップ	有る	2, 5
AL80系	△	60μ	可	450		大幅アップ	有る	2, 5
AC2	△	60μ	可	370		大幅アップ	有る	
AC3	△	60μ	可	370		大幅アップ	有る	
AC4	△	60μ	可	370		大幅アップ	有る	
AC7	△	60μ	可	370		大幅アップ	有る	
ADC1	×	30μ	可	370		大幅アップ	有る	
ADC5	×	30μ	可	370		大幅アップ	有る	
ADC8	×	30μ	可	370		大幅アップ	有る	
ADC12	×	30μ	可	370		大幅アップ	有る	

(注記)

一般アルマイト記号 × 加工できない

△ 加工が難しい

◎ 加工が容易

【0032】

熱伝導率は、銀を1とした場合、本発明品は0.9、銅は0.94、アルミニウムは0.53である。従って、本発明品の熱伝導率は、母材のアルミニウムより高く、銅と同程度である。

この性質は、各種伝熱部材、透熱部材、放熱部材用材料として優れていることを示すものである。

【0033】

硬度（H_v）は、アルミニウムが80、ステンレスが200、本発明品が450であり、本発明品はステンレスの2倍以上の硬度を有する。

この性質を利用して、ギア、ローラー、ガイドレール、軸、軸受、ブレーキシュー、シリンダライナー及びピストン、バルブ、ピストンポンプ、スクリュウポンプなど、耐磨耗性を必要とする各種部品を製造し得る。

【0034】

耐熱温度（℃）は、ポリテトラフルオロエチレンが260℃、アルミニウムが660℃、本発明品の表面被膜が800℃である。

この性質を利用して、防火シャッター、耐熱壁材などを提供することができる。

【0035】

磨耗試験を行った結果、本発明品の磨耗量は、通常の硬質アルマイトの1/10であった。

即ち、試験片を回転側とし、樹脂系無給油軸受材を固定側として磨耗試験を行った。試験条件は、振動速度1m/s、面圧20kgf/cm²、試験時間3hrで試験した結果、硬質アルマイトの磨耗量は2.5μm、本発明品の磨耗量は0.25μmであった。

【0036】

焼付き試験を行った結果、本発明品の焼付き面圧は、通常の硬質アルマイトの2倍であった。

即ち、耐焼付き試験として、試験片を回転側とし、樹脂系無給油軸受材を固定側として磨耗係数を測定し、磨耗係数が急激な増加を示した荷重を焼付き限界荷重として評価したところ、通常の硬質アルマイトが160kgf/cm²であったの

に対して、本発明品は320 kgf / cm² であった。

【0037】

高温試験によるクラックの進行を測定したところ、本発明品は、タフラム（商品名。硬質アルマイドをシンター処理してポリテトラフルオロエチレンを含浸させた製品。）に比べて、初期クラックが少なく、加熱によるクラック増加数も少なかった。

即ち、平坦部の測定面積16.4mm² 中のクラック数を測定したところ、本発明品は加熱前に0であったものが、加熱後には12となったのに対して、タフラムは加熱前に263 であったものが、加熱後には321 となった。

【0038】

抗菌力の試験を行った。その内容は次のとおりである。

(a) 検 体

検体1 … アルミニウム 本発明の銀含浸処理による表面処理品
(表面被膜厚さ 25 μ m)

検体2 … アルミニウム 未処理品

(b) 試験目的

検体の抗菌力試験を行う。

(c) 試験概要

検体（以下「試料」と言う。）に大腸菌、黄色ブドウ球菌、腸炎ビブリオ及びサルモネラの菌液をそれぞれ滴下後、35℃で24時間保存した後の試料の生菌数を測定した。

(d) 試験方法

i) 試験菌

Escherichia coli IFO 3301 (大腸菌)

Staphylococcus aureus IFO 12732 (黄色ブドウ球菌)

Vibrio parahaemolyticus RIMD 2210100 (腸炎ビブリオ)

Salmonella enteritidis IFO 3313 (サルモネラ)

ii) 培 地

NA培地：普通寒天培地

NB培地：肉エキスを0.2 %添加した普通ブイヨン培地

SA培地：標準寒天培地

iii) 菌液の調整

試験菌をNA培地で35℃、16~24時間培養後、再度NA培地に接種し、35℃、16~20時間培養した。培養後、得られた試験菌の菌体を1/200濃度NB培地に懸濁させ、菌数が $10^5 \sim 10^6$ mlとなるように1/200濃度NB培地で適宜希釈し、菌液とした。但し、腸炎ビブリオはNA培地及び1/200濃度NB培地に食塩を3%添加したもの用いた。

iv) 試料の調整

99.9% (V/V) エタノールを含ませた脱脂綿で検体の試験面を軽く拭いた後、充分に乾燥させた。

v) 試験操作

試料に菌液0.5mlを滴下し、ポリエチレンフィルムを密着させた後、35℃で保存し、24時間保存後の生菌数を測定した。また、菌液0.5mlをプラスチックシヤーレに滴下し、ポリエチレンフィルムを密着させたものを対照試料とし、同様に試験した。なお、平行測定で3回試行した。

vi) 生菌数の測定

試料をSCDLP培地[日本製薬(株)]9.5mlでそれぞれ洗い出した。この洗い出し液についてSA培地を用いた混釀平板培養法(35℃、48時間培養)により生菌数を測定し、試料当たりに換算した。但し、腸炎ビブリオについては食塩を3%添加したSCDLP培地及びSA培地を用いた。

(e) 試験結果

試料に滴下した試験菌の生菌数の測定結果は、下記の【表3】のとおりであった。

【0039】

【表3】

試験菌 ^{*1}	保存時間	試料	生菌数(試料当たり)		
			測定-1	測定-2	測定-3
大腸菌	開始時	対照 ^{*2}	2、2×10 ⁵	2、5×10 ⁵	1、5×10 ⁵
	35℃	検体1)	<10 ^{*3}	<10	<10
	24時間	検体2)	5、6×10 ⁶	1、0×10 ⁷	1、9×10 ⁴
	保存後	対照 ^{*2}	1、8×10 ⁷	1、7×10 ⁷	2、4×10 ⁷
黄色ブドウ球菌	開始時	対照 ^{*2}	4、6×10 ⁵	3、4×10 ⁵	4、4×10 ⁵
	35℃	検体1)	3、5×10 ³	<10	<10
	24時間	検体2)	1、1×10 ⁴	1、2×10 ³	1、0×10 ⁵
	保存後	対照 ^{*2}	3、0×10 ⁶	6、2×10 ⁶	4、6×10 ⁶
腸炎ビブリオ	開始時	対照 ^{*2}	2、8×10 ⁵	3、5×10 ⁵	3、4×10 ⁵
	35℃	検体1)	<10	20	2、6×10 ²
	24時間	検体2)	7、5×10 ⁶	3、5×10 ⁷	4、2×10 ⁷
	保存後	対照 ^{*2}	4、9×10 ⁵	6、5×10 ⁵	4、7×10 ⁵
サルモネラ	開始時	対照 ^{*2}	2、5×10 ⁵	2、2×10 ⁵	2、4×10 ⁵
	35℃	検体1)	<10	<10	<10
	24時間	検体2)	80	3、1×10 ²	3、2×10 ²
	保存後	対照 ^{*2}	1、1×10 ⁷	1、7×10 ⁷	8、1×10 ⁶

*1 菌浮遊液:1/200濃度NB培地(ただし、腸炎ビブリオは食塩を3%添加した)。

*2 プラスチックシャーレ

*3 <10:本試験で用いた菌数測定法により菌が検出されなかったことを意味す

【0040】

下記の【表4】には、比較例として前記特許文献1及び2による処理品(タフコート:商品名)及び特許文献3による処理品(メタルコート:商品名)の成績が示されている。これらの成績は、他の公知品のものと比較すれば格段に優れているものであるが、これらはいずれも前述の本発明品に及ばないものである。

【0041】

【表4】

試料 NO	呈色状況	表面凹凸	クラック観察			処理膜厚μ				硬度		クラックの進行状況					放出ガス	総合							
			a	b	評価	a	b	c	d	a	評価	150°C	200°C	250°C	平均	評価									
N01 硬質アルマイト 20μ	銀色	1μ以下の微小塗 みあるも平滑である ○	多い (小)	少 (小)	X	25.0	27.7	22.5	22.5	339	△	261	267	260	263	X	非常に 少ない	X							
												23	45	105	58	X									
N02 タフコート 20μ	やや暗 い銀色	1μ以下の微小塗 みあるも平滑である ○	少 (小)	少 (小)	○	26.7	22.8	21.5	22.6	483	○	18	7	7	11	○	非常に 少ない	○							
												22	13	36	24	○									
N03 タフコート 50μ	暗い銀 色	1μ以下の微小塗 みあるも平滑である ○	やや 多い (大)	少 (小)	△	44.7	37.6	37.5	42.4	445	○	37	52	53	47	△	非常に 少ない	△							
												37	72	90	66	X									
N04 メタルコート 銀 25μ	暗い茶 褐色	1μ以下の微小塗 みあるも平滑である ○	無 (小)	少 (小)	○	17.5	16.3	14.5	15.5	464	○	0	0	0	0	○	非常に 少ない	○							
												2	13	20	12	○									
N05 メタルコート 銀 50μ	薄い茶 褐色	1μ以下の微小塗 みあるも平滑である ○	やや 多い (小)	少 (小)	△	44.2	38.4	33.6	38.4	473	○	39	49	28	39	○	非常に 少ない	△							
												35	75	47	52	X									
N06 メタルコート 銅 25μ	濃い黄 銅色	1μ以下の微小塗 みあるも平滑である ○	無 (小)	少 (小)	○	14.8	13.9	13.6	13.8	483	○	0	0	0	0	○	非常に 少ない	○							
												17	7	21	15	○									
N07 メタルコート 銅 50μ	薄い黄 銅色	1μ以下の微小塗 みあるも平滑である ○	やや 多い (大)	少 (小)	△	50.0	42.1	42.5	45.0	483	○	33	43	50	42	△	非常に 少ない	△							
												35	74	79	63	X									
N08 無電解ニッケル 5μ	やや暗 い銀色	所々に10μ程度の 大きな突起がある △	無 無	無 無	○	5.5	6.5	5.6	5.7	302	△						非常に 少ない	△							
N09 脱脂処理のみ	銀色	筋状凹凸が多い △	無 無	無 無	○					78.5	X						非常に 少ない	△							
備考		上段:凹凸状況 下段:評価	a:平坦部 b:湾曲部 ():クラック幅			a:平坦部 b:湾曲部 C:内面平坦部 d:内面平坦部				硬度が大 きい程耐 磨耗性が 高い		上段:初期のクラック数 (16, 4デシ当たり) 下段:試験による増加分 ○:0~10 ○:11~30 △:31~51 ×:51~													

【0042】

【発明の効果】

本発明は以上の如く構成されるので、本発明によるときは、前記の如く、次のような作用効果を達成することができる。

(1) 従来方法では、Al-Mn系合金には容易に陽極酸化被膜を形成できたが、ジュラルミン、ダイカスト合金に対しては処理が不可能であり、また、他の合金に対しては処理が困難であった。

これに対して、本発明方法では、ジュラルミン、ダイカスト合金その他のあら

ゆる種類のアルミ合金に施工できる。

(2) 従来方法では、30~50 μm 程度、最大でも100 μm 程度の厚さの被膜までしか形成できなかったが、本発明方法によれば、300~500 μm の厚膜が容易に形成できる。

(3) 従来方法で形成される被膜は、その表層は硬いが（但し、ビッカース硬度で400以下）、内部はポーラスで、硬度が低い。

これに対して、本発明方法で形成される被膜は表面硬度が高く、ビッカース硬度で450~500程度ある。特に、表面より下層の方が緻密で硬度が高く、表面から50~150 ミクロン除去すると、ビッカース硬度で800~1000の硬度となる。

(4) 本発明方法で形成される被膜は、熱伝導度が高く、銅と同程度である。

(5) 本発明方法で形成される被膜は、表面熱透過抵抗が低い。

そこで、本発明方法で形成された被膜を有するアルミニウム又はその合金材で作製したトレーの上に氷を置くと、未処理のトレーに比べ、2倍の速さで氷が融ける。従って、例えば冷凍食品の解凍用トレーとして好適に利用できる。また、ポップコーン用のアルミ製加熱容器に本発明方法による処理を施すと、加熱を開始してから最初にポップコーンが爆ぜるまでの時間が、従来品の6分から3分に短縮される。

(6) 本発明方法で形成される被膜は、耐熱度が高く、800 °C程度である。

(7) 本発明方法で形成される被膜は、抗菌性がある。

【0043】

従って、本発明方法により陽極酸化被膜を形成したアルミニウム材又はアルミニウム合金材は、前記の如く、例えば、製氷用及び解凍用トレー、炊飯器、鍋、釜、やかんその他の加熱用調理器、瞬間湯沸器、熱交換器、空調機、冷凍機、冷蔵庫、オイルヒーター、ラジエーター、冷却フィン、空冷及び水冷エンジン（放熱の促進）、航空機の翼（着氷防止）、半導体放熱基板、半導体パッケージ、ヒートパイプ、軸受、各種摺動部材、ブレーキシュー、ポップコーンやアイスクリーク製造器、電気機器シャシー、モーターや変圧器等のケーシング、等々のように幅広い分野で好適に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係るアルミニウム又はアルミニウム合金の表面に陽極酸化被膜を形成する方法を実施するための装置の一実施例を示す説明図である。

【図2】

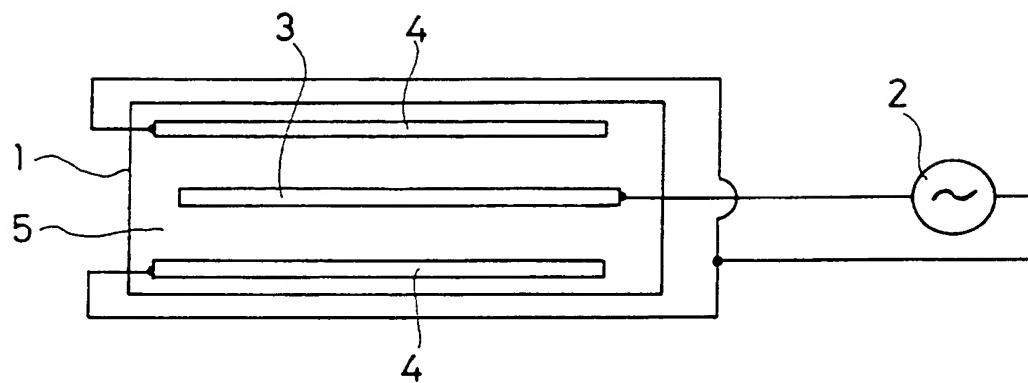
本発明処理（2）を施したアルミニウム又はアルミニウム合金の被膜部分の大断面図である。

【符号の説明】

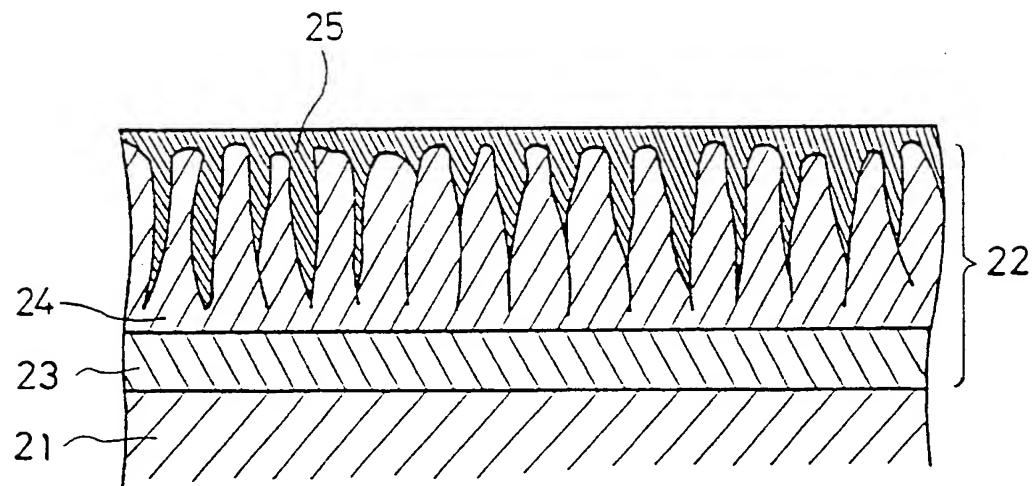
- 1 電解槽
- 2 交流電源
- 3 アルミニウム部材又はアルミニウム合金部材
- 4 電極
- 5 浴液

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 あらゆる種類のアルミニウム材料の表面に、高硬度で、耐熱性、抗菌性等に優れた、 $300 \sim 500 \mu\text{m}$ の厚膜加工が可能な表面処理方法を提供する。

【解決手段】 250 gr/l 以上、 350 gr/l 以下の硫酸と、 15 gr/l 以上、 25 gr/l 以下の硫酸ニッケルとを含む水溶液からなる浴液を用い、下記の条件、即ち、(a) 浴液温度を -10°C 以上、 $+25^\circ\text{C}$ 以下、(b) 電圧をDC100V以上、200V以下、(c) 電流密度を 0.5 A/dm^2 以上、 20 A/dm^2 以下の条件で陽極酸化処理を行なうことを特徴とする。上記浴液に、更に、 280 gr/l 以上、 320 gr/l 以下の範囲で、低重合アクリル樹脂組成物を添加してもよい。

【選択図】 図 1

認定・付力口青幸良

特許出願の番号 特願2003-022682
受付番号 50300150532
書類名 特許願
担当官 第五担当上席 0094
作成日 平成15年 2月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 1月30日

次頁無

出証特2007-3019964

特願 2003-022682

出願人履歴情報

識別番号 [503009708]

1. 変更年月日 2002年12月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市中京区東洞院通丸太町下る三本木町445番地
カルムビル2階

氏 名 日本アルミナ加工株式会社

特願 2003-022682

出願人履歴情報

識別番号 [503013509]

1. 変更年月日 2003年 1月 7日

[変更理由] 新規登録

住所 滋賀県栗東市緯二丁目2番34-3103号
氏名 桐畠 卓始